

Japan Patent Office  
Patent Gazette

Patent No. 3196684  
Date of Registration: June 8, 2001  
Date of Publication of Gazette: August 6, 2001  
International Class(es): C08J 5/18  
B29C 55/12  
C08J 7/02  
G11B 5/66  
B29K 77:00  
B29L 7:00  
C08L 67:03

(13 pages in all)

---

Title of the Invention: FILM AND MAGNETIC RECORDING  
MEDIUM  
Patent Appln. No. 9-71991  
Filing Date: March 25, 1997  
Inventor(s): Toshihiro CHIKUGI and  
Toshiya YASHIRO  
Patentee(s): TORAY IND INC

(Attached is an English Abstract of Laid-Open Application.)

**BEST AVAILABLE COPY**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-265589

(43)Date of publication of application : 06.10.1998

(51)Int.Cl.

C08J 5/18  
B29C 55/12  
B32B 27/34  
C08K 7/00  
C08L 67/03  
C08L 79/08  
G11B 5/66  
// B29K 7:00  
B29K 77:00  
B29K 79:00

(21)Application number : 09-071991

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 25.03.1997

(72)Inventor : CHIKUGI TOSHIHIRO  
YASHIRO TOSHIYA

## (54) FILM AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the adhesion or adhesiveness without deteriorating the heat resistance, mechanical characteristics, etc., essential to an aromatic polyamide and without affecting improved surface properties.

SOLUTION: This film consists essentially of an aromatic polyamide and/or an aromatic polyimide and at least one surface thereof has the following two protrusion groups [1]: 102-108 fine protrusions having  $\geq 20$  nm height from the flat surface of the film and  $\geq 10$  nm maximum diameter and [2]:  $\geq 5 \times 10^8$  ultrafine protrusions having  $< 10$  nm height and  $\geq 3$  nm maximum diameter.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3196684

[Date of registration] 08.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3196684号  
(P3196684)

(45) 発行日 平成13年 8 月 6 日 (2001. 8. 6)

(24) 登録日 平成13年 6 月 8 日 (2001. 6. 8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 J 5/18  
B 2 9 C 55/12  
C 0 8 J 7/02  
G 1 1 B 5/66  
// B 2 9 K 77: 00

識別記号  
C F G

F I  
C 0 8 J 5/18  
B 2 9 C 55/12  
C 0 8 J 7/02  
G 1 1 B 5/66  
B 2 9 K 77: 00

C F G

A

請求項の数 9 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-71991  
(22) 出願日 平成9年 3 月 25 日 (1997. 3. 25)  
(65) 公開番号 特開平10-265589  
(43) 公開日 平成10年10月 6 日 (1998. 10. 6)  
審査請求日 平成10年 7 月 1 日 (1998. 7. 1)

(73) 特許権者 000003159  
東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号  
(72) 発明者 筑木 稔博  
滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ  
株式会社滋賀事業場内  
(72) 発明者 家城 敏也  
滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ  
株式会社滋賀事業場内

審査官 三谷 祥子

(56) 参考文献 特開 昭61-246919 (J P, A)  
特開 平2-1741 (J P, A)  
特開 昭63-108038 (J P, A)  
特開 昭62-62423 (J P, A)  
国際公開96/6128 (WO, A 1)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィルム及び磁気記録媒体

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芳香族ポリアミドを主成分とし、該フィルムの少なくとも一面には次の 2 つの突起群、[ 1 ] : フィルムの平坦面からの高さが 2 0 n m 以上、最大径が 1 0 n m 以上の微細突起が  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  個/mm<sup>2</sup>、[ 2 ] : 高さが 1 0 n m 未満で、最大径が 3 n m 以上の超微細突起が  $5 \times 10^4$  個/mm<sup>2</sup> 以上、を有し、かつ、[ 1 ] の突起はフィルム中に含有された粒子により形成され、[ 2 ] の突起は添加された粒子に依らず形成されていることを特徴とするフィルム。

【請求項 2】 突起群 [ 1 ] の微細突起の最大径が 2 0 0 0 n m 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 3】 突起群 [ 2 ] の超微細突起の高さが 0. 0 1 n m 以上、5 n m 未満であることを特徴とする請求項

2

1 または 2 に記載のフィルム。

【請求項 4】 該フィルムの少なくとも一方向のヤング率が 6. 9 G P a 以上、上記の突起群を有する面における高さ 5 4 6 n m 以上の粗大突起が 1 0 0 個/1 0 0 c m<sup>2</sup> 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のフィルム。

【請求項 5】 上記の突起群を有する面における測定面積 0. 0 0 2 m m<sup>2</sup> での 3 次元表面粗さ S R a 1 と測定面積 1 m m<sup>2</sup> での 3 次元表面粗さ S R a 2 が下記式を満足することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のフィルム。  $0. 8 \leq S R a 2 / S R a 1 \leq 4. 5$

【請求項 6】 請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のフィルムの少なくとも一面に磁性層を設けてなる磁気記録媒体。

【請求項 7】 磁性層が金属薄膜型磁性層であることを特徴とする請求項 6 に記載の磁気記録媒体。

【請求項8】磁性層と基材フィルムの間には非磁性薄膜層を設けたことを特徴とする請求項6または7に記載の磁気記録媒体。

【請求項9】基材フィルムの厚みが6.5  $\mu\text{m}$ 以下、幅が2.2 mm～15 mmであって、記録密度が15キロバイト/ $\text{mm}^2$ 以上、記録容量が1 GB以上であるテープ状媒体であることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、過酷な使用条件、特に高温高湿下、高ストレス状態においても良好な録再特性を有し、また、例えば金属蒸着型磁性層のような高密度型磁気記録媒体に好適に使用しうるフィルム及び該フィルムを用いた磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】芳香族ポリアミドや芳香族ポリイミドはその高い耐熱性、電気絶縁性から工業材料として有用な高分子体である。特に、ポリパラフェニレンテレフタルアミド(PPTA)に代表されるようなバラ配向性芳香核からなる芳香族ポリアミドはその剛直性から上記特性に加え強度、弾性率に優れた成形体を与えるのでその利用価値は高い。

【0003】従来、磁気記録媒体としては、ポリエステルフィルムに酸化物塗布型磁性層やメタル塗布型磁性層、金属薄膜型磁性層を設けてなる磁気記録媒体が知られている(例えば特開昭61-26933、特開昭60-66319など)が、電磁変換特性を高くとるためには磁気記録媒体の平滑性が重要であるが、あまりに平滑すぎるとヘッドとの摩擦により走行不良となったり磁性層が損傷を受けるため適度に粗れていることが必要である。つまり、かかる用途では表面性を改良することが特に重要である。例えば芳香族ポリアミドを用いた磁気記録媒体用フィルムとして無機粒子を添加することにより表面性を改良した例として、特開昭60-127523号公報、特開昭60-201914号公報、特開昭62-119024号公報、特開昭63-268640号公報などがある。

【0004】一方、磁気記録媒体は近年ますます高容量化、高性能化への要求が高まってきている。テープの高容量化は主として、テープ厚みを薄膜化し長尺のテープとする手段、トラック幅の狭帯化あるいは記録波長の短波長化による単位面積あたりの記録容量を向上させる手段等で検討が進められているが、折角の高容量も記録再生速度が十分でなければ機能的に不充分であると言わざるをえない。

【0005】記録再生速度の向上にはソフト的には信号圧縮技術があるが、ヘッドと記録材の摺動速度をあげることが必要である。例えば記録再生方式としてヘリカル

スキャン方式を挙げると、該方式はドラム状ヘッドがテープ面に一定角度をもって接触し、回転しながら信号の読み書きを行うものであるがテープ搬送速度を上げたり、ヘッド回転速度を上げたりする。つまり、ヘッドと記録材の摩擦は激しくなる一方である。また、高密度磁気記録には磁性層として金属薄膜型磁性層が好ましく用いられるが、該磁性層はもろくまた、有機物である基材面に対する密着性に劣るためマット層を設けたり、表面を改質したりして表面の接着性をあげようとする試みが行われている。例えば芳香族ポリアミドフィルム場合、特公平6-87298号公報をあげることができ

る。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年ますますの高容量化の進展に伴います高速での記録再生の要求が高まってきている。このため、前記したマット層を設ける方法は工程増となり経済的に好ましくないことや折角の薄膜化(高容量化)を損なうものである。また、特公平6-87298号公報に挙げられたような表面処理は大がかりな装置を要したり、処理速度が遅く生産性に劣るものであった。

【0007】本発明はかかる問題点を解決し、つまり芳香族ポリアミド本来の優れた耐熱性、機械特性等を損なうことなく、また、改良された表面性に影響を与えることなく接着性あるいは密着性を改良し、高密度な記録媒体あるいは記録再生方式でも、また、過酷な使用条件、特に高温、高ストレス状態においても磁性層をはじめとする上部構造物の脱離がなく、とりわけ高密度磁気記録媒体に好適に用いることができるフィルムを提供することを目的とする。

【0008】

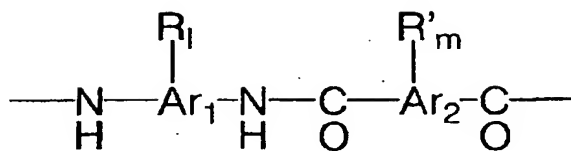
【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、芳香族ポリアミドを主成分とし、該フィルムの少なくとも一面には次の2つの突起群、[1]:フィルムの平坦面からの高さが20 nm以上、最大径が10 nm以上の微細突起が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$ 個/ $\text{mm}^2$ 、[2]:高さが10 nm未満で、最大径が3 nm以上の超微細突起が $5 \times 10^6$ 個/ $\text{mm}^2$ 以上、を有し、かつ、[1]の突起はフィルム中に含有された粒子により形成され、[2]の突起は添加された粒子に依らず形成されていることを特徴とするフィルムを要旨とするものである。

【0009】

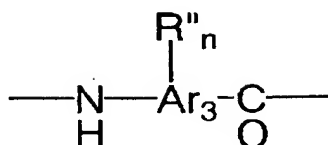
【発明の実施の形態】本発明の芳香族ポリアミドとは、次の一般式(I)及び/または一般式(II)で表される繰り返し単位を50モル%以上、好ましくは70モル%以上から構成される。

【0010】一般式(I)

【化1】

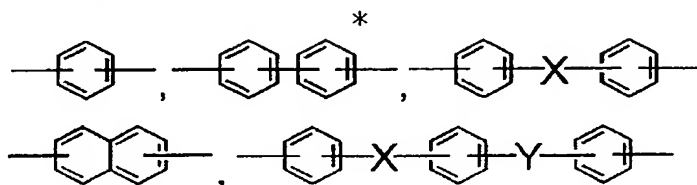


一般式 (II)  
【化2】



10

\*ここで、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>、(ここでl、m、nは0以上の整数)にはそれぞれ例えば、  
【化3】



等が挙げられ、X、Yは、-O-、-CH<sub>2</sub>-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、-S-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-等から選択されるがこれらに限定されるわけではない。

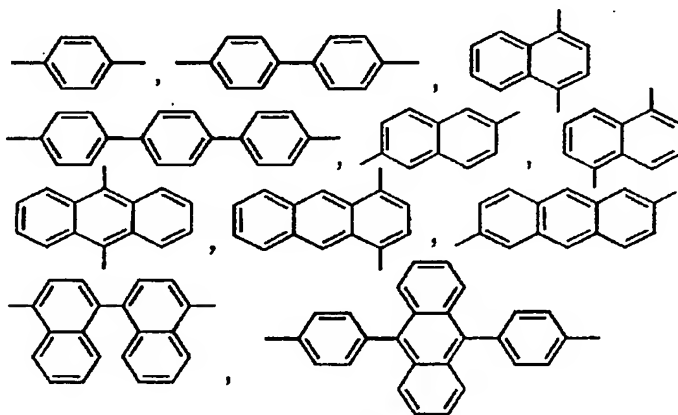
【0011】更にこれらの芳香環上の水素原子がR、R'あるいはR''としてハロゲン基、ニトロ基、C1~C3のアルキル基、C1~C3のアルコキシ基、トリアルキルシリル基、アリール基、オキシアリール基、チオアリール基等の置換基で置換されていても構わないし、アミド基上の水素が他の置換基で置換されていても構わない。  
30

※

【0012】また、特性面からは上記の芳香環がバラ位で結合されたものが、全芳香環の50%以上、好ましくは70%以上、更に好ましくは75%以上を占めることが好ましい。50モル%未満であれば、フィルムとしての十分な機能を全うできない。そして、このような条件を満たすとき薄膜化が可能になって高容量な磁気記録媒体として好適に用いることができる。このようなバラ配向性芳香核の例としては次のようなものがある。

【0013】

【化4】



【0014】また、芳香核上の水素を置換する置換基はその導入により、溶解性や吸湿性が改良され好ましく用いられる。特に高度に置換された系においては有機溶媒に可溶となり、製膜性、表面性が大きく改善される。かかる効果を得る上で芳香環の水素原子の一部がハロゲン

50

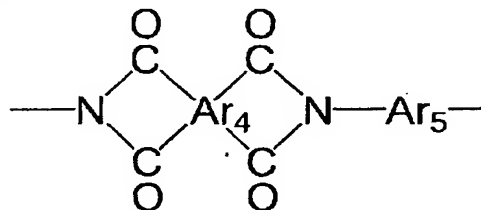
基(特に塩素)、C1~C3のアルキル基(特にメチル基)、C1~C3のアルコキシ基(特にメトキシ基)、トリメチルシリル基、で置換された芳香環が全体の50%以上である芳香族ポリアミドは好ましく用いられる。また、上記したバラ結合性芳香核としても複数種のもの

を用いても良く、芳香環の員数の異なる芳香核の組み合わせ（例えばフェニレン基とビフェニレン基あるいはナフチレン基）は溶媒に対する溶解性に優れ生産性の良いフィルムを得ることができる。

【0015】本発明の芳香族ポリイミドとは、次の一般式(III)及び/または一般式(IV)で表される繰り返し単位が50モル%以上、好ましくは70モル%以上からなるものである。

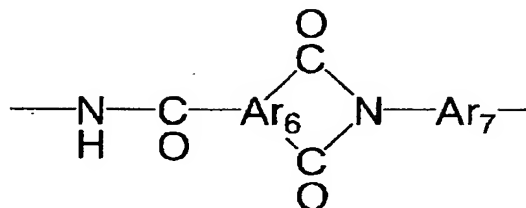
【0016】一般式(III)

【化5】



\*一般式(IV)

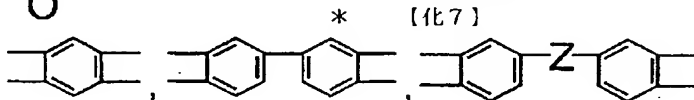
【化6】



10 【0017】ここでAr<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>は少なくとも1個の芳香環を含み、イミド環を形成する2つのカルボニル基は芳香環上の隣接する炭素原子に結合している。このAr<sub>6</sub>は、芳香族テトラカルボン酸あるいはこの無水物に由来する。代表例としては次のようなものが挙げられる。

【0018】

【化7】



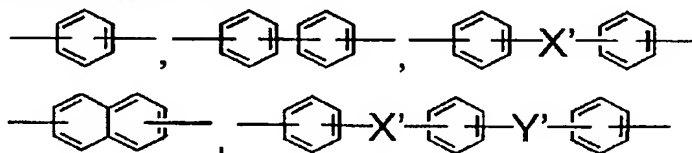
ここでZは

-O-, -CH<sub>2</sub>-, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -S-,  
-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-,

等から選ばれるが、これに限定されるものではない。\*

※【0019】また、Ar<sub>6</sub>は無水カルボン酸あるいはこのハライドに由来する。Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>は例えば

【化8】



などが挙げられ、X'、Y'は

-O-, -CH<sub>2</sub>-, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -S-,  
-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-,

等から選ばれるが、これに限定されるものではない。更にこれらの芳香環上の水素原子の一部が、ハロゲン基（特に塩素）、ニトロ基、炭素数1~4のアルキル基（特にメチル基）、炭素数1~3のアルコキシ基などの置換基で置換されているものも含み、また、重合体を構成するアミド結合中の水素が他の置換基によって置換されているものも含む。

【0020】ポリマの固有粘度（ポリマ0.5gを硫酸中で100mlの溶液として30℃で測定した値）は、0.5以上であることが好ましい。

【0021】また、基材フィルムを構成するポリマーとしては高ヤング率の得易いこと、後述の表面形成が比較的容易に行えることから芳香族ポリアミドが好ましい。

【0022】そして、本発明のフィルムの少なくとも一面には次の2つの突起群、[1]:フィルムの平坦面からの高さが20nm以上、最大径が10nm以上の微細突起が1×10<sup>2</sup>~1×10<sup>8</sup>個/mm<sup>2</sup>、[2]:高

さが10nm未満で、最大径が3nm以上の超微細突起が5×10<sup>8</sup>個/mm<sup>2</sup>以上を有する。

【0023】まず[1]の突起群は主として、走行性、耐久性の改良及び良好な電磁変換特性を維持する効果がある。つまり、[1]の突起群が存在することによって、例えば磁気記録媒体とした時、ヘッドとのあたりが良好になり磁性層あるいはヘッドとのケズレや安定した走行性を得ることができる。また、適度な平滑性も有するので電磁変換特性にも優れたものとなる。該突起はフィルム平坦面からの高さが20nm以上、好ましくは20nm以上500nm以下の高さ範囲にあるものが有効である。高さ20nm未満の突起は上記のような効果を十分に得ることができない。また、高さ500nm以上のものは走行性の改良には効果があるが、電磁変換特性が悪くなっていくので好ましくない。また、突起の最大径は10nm以上である。10nm未満の突起は急峻であるので本発明の効果が十分に得られない。また、最大径の上限としては特に限定はないが、好ましくは2000nm以下、より好ましくは500nm以下である。余りに大きい突起としての機能は十分に発揮できず、

また、交調ノイズの発生や電磁変換特性に悪影響が懸念される。次に密度であるが、該突起密度の下限は $1 \times 10^2$  個/ $\text{mm}^2$  以上、好ましくは、 $1 \times 10^3$  個/ $\text{mm}^2$  以上である。この範囲よりも少ないときには走行性、耐久性の改善効果が少ない。また、上限は $1 \times 10^8$  個/ $\text{mm}^2$  以下、好ましくは $1 \times 10^7$  個/ $\text{mm}^2$  以下である。多いときには走行性は良好であるがそれ以上には期待ほど効果が得られず、また、磁気記録媒体においては電磁変換特性に劣るものとなる。また、546 nm以上の高さの粗大な突起は100個/ $100 \text{ cm}^2$  以下、好ましくは50個/ $100 \text{ cm}^2$  以下であると良い。このような粗大突起は粒子の分散性を上げることなどによって生成を回避できるが、本発明のごとき溶液製膜系においては予め溶媒中に分散された粒子（好ましくは単分散された粒子）のディスページョンを添加したりする方法を用いるのがよい。また、かかる粗大な突起は微分干渉顕微鏡を用い、546 nmの光線を当てたときの干渉縞が2個以上生じる部分をマーキングし、観察面積からその密度をもとめることができる。かかる粗大な突起は磁気記録媒体においてはドロップアウトを生じる原因となる。

〔0024〕次に〔2〕の突起群は主として、密着性を上げ上部構成の耐久性の改良に寄与する。つまり、かかる超微細な突起が多数存在することによって、上記〔1〕の突起によるセミマイクロな次元での機能に影響を与えること無く実質的表面積の拡大あるいはそのアンカー効果によって該基材面上に構成される磁性層などの構成に対する密着性が格段に向上するのである。また、平滑性を阻害するものではないので良好な電磁変換特性を得ることができる。該突起の高さは10 nm未満、好ましくは5 nm未満、更に好ましくは2 nm未満である。下限としては0.01 nm以上が好ましい。また、該突起の最大径は3 nm以上、好ましくは5 nm以上である。3 nmを下回るときは突起全体として十分な強さをもたないためか、密着性の改善効果がみられない。また、突起密度は $5 \times 10^8$  個/ $\text{mm}^2$  以上、好ましくは $1 \times 10^9$  個/ $\text{mm}^2$  以上、更に好ましくは $1 \times 10^{10}$  個/ $\text{mm}^2$  以上である。上限は特に無いが余りに多すぎると一つ一つの大きさが十分でなくなり効果が減殺されるので $1 \times 10^{10}$  個/ $\text{mm}^2$  程度が目安である。ここでは低い突起が多数存在することが極めて好ましく、上記範囲よりも高い突起では、上記〔1〕の突起における突起密度に係る好ましくない特性を惹起する。また、突起密度が上記範囲未満であると十分な密着性を得ることが困難である。磁気記録媒体に用いる場合この〔2〕の突起のある面に磁性層が設けられていることが好ましい。

〔0025〕本発明に用いられる芳香族ポリアミド及び/または芳香族ポリアミドフィルムには、フィルムの物性を損なわない程度に粒子、滑剤、酸化防止剤その他の添加剤等がブレンドされていてもよい。

〔0026〕ここで、本発明のフィルムにおいて、上記〔1〕の突起は添加された粒子によって、上記〔2〕の突起は粒子に依らないで形成されていることが好ましい。上述の通り上記〔1〕の突起は走行性、耐久性に効果が認められるので粒子により補強された突起であれば強い作用が期待できる。逆に粒子が無ければ変形あるいは削られたりして十分な作用が期待できない。また、

〔2〕の突起群が添加粒子によるものであればフィルム全体に表面が硬くなり、ヘッドやロール等の対面の構成が削られヘッドの寿命等に悪影響がでる可能性がある。この粒子に依らない突起の形成には、例えば後述する本発明の基材フィルムの製造にあげるように、表面近傍にマイクロなボイドあるいはポリマ濃度斑を形成させ、その後延伸・乾燥工程等で表面に具形化させるような方法が挙げられる。このとき、フィルム表面には凹凸が形成されるが、〔2〕の突起は相対的に凸となった部分を数数するものである。

〔0027〕本発明のフィルムの少なくとも一方向の引張りヤング率（20℃、相対湿度60％）E20はE20 $\geq$  6.9 GPa、好ましくはE20 $\geq$  7.8 GPa、更に好ましくはE20 $\geq$  8.8 GPaであることが好ましい。ヤング率が6.9 GPa未満では張力下に変形を生じ易くなることを意味し、しわや折れなどを生じ実用性を大きく害することとなる。また、E20 $\geq$  6.9 GPaであれば該フィルムを薄膜化できる為、磁気記録媒体においては高容量化に有利であり、また、幅方向のヤング率が長手方向のそれよりも1.1倍以上であることが好ましい。

〔0028〕本発明のフィルムの吸湿率は4％以下、好ましくは3％以下、更に好ましくは2％以下である。4％を越えると例えば蒸着法などで磁性層を形成しようとするとき熱時フィルム中で気泡を発生して蒸着特性を害する可能性がある。この吸湿率はその分子構造中に置換基を導入したり、熱処理等により結晶性を高めたりする方法などで達成できる。また、本発明の芳香族ポリアミドの場合その末端をアニリン、フタル酸無水物、ベンゾイルクロリド等で処理すると更に吸湿率の低減がはかれるので好ましい。

〔0029〕次に、本発明のフィルムを得る方法について説明する。もちろん以下の記載に本発明は限定を受けるものではない。

〔0030〕芳香族ポリアミドを得る方法は例えば、低温溶液重合法、界面重合法、熔融重合法、固相重合法などが挙げられるが、低温溶液重合法例えばジ酸クロリドとジアミンから得る場合には、N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルホルムアミド（DMF）などの非プロトン性有機極性溶媒中で合成される。ポリマ溶液は、単量体として酸クロリドとジアミンを使用すると塩化水素が副生するが、これを中和する場合には水酸化カルシウム、炭酸カ

ルシウム、炭酸リチウムなどの無機の中和剤、またエチレンオキシド、プロピレンオキシド、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの有機の中和剤が使用される。また、イソシアネートとカルボン酸との反応は、非プロトン性有機極性溶媒中、触媒の存在下で行なわれる。

【0031】これらのポリマ溶液はそのまま成形体を得るための原液として使用してもよく、あるいはポリマを一度単離してから上記の有機溶媒や、硫酸等の無機溶媒に再溶解して原液を調製してもよい。

【0032】この重合時において、高純度の原料を用い、水等の不純物の除去された溶媒を用いることはもちろんであるが、特に工業的なスケールでの実施には、重合時に溶液に適当なせん断応力を与え、効率的に混ぜることが極めて重要である。芳香族ポリアミドの生成反応は反応初期において非常な発熱を伴う。この反応熱によって溶媒分子との反応や活性末端の失活がおり、オリゴマ分子が生成する。従って、重合初期から終了にかけて溶液の粘度上昇に合わせ混合速度を低下させてゆくように制御することが好ましい。上記手段はまた、ポリマの分子量分布もシャープに制御でき機械特性及び吸湿率に好ましい影響を与える。

【0033】本発明に用いる芳香族ポリアミドを得るための原液には溶解助剤として無機塩例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、硝酸リチウムなどを本発明の目的を損なわない範囲で添加されていても良い。また、重合原液をそのまま用いても構わないが一旦水等で再沈後溶媒に溶解し用いても構わない。原液中のポリマ濃度は好ましくは2~40重量%、更に好ましくは5~35重量%である。かかる範囲を下回れば吐出を大きく取る必要があり経済的に不利であり、越えれば吐出量あるいは溶液粘度の関係で薄もののフィルムを得ようとするときの困難性が高い。

【0034】一方、芳香族ポリイミドあるいはポリアミド酸の溶液は、ポリアミド酸としてN-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルホルムアミド(DMF)等の非プロトン性有機極性溶媒中で、テトラカルボン酸二無水物やトリカルボン酸無水物塩化物と芳香族ジアミンを反応させる等の方法で得ることができる。また、芳香族ポリイミドは前記のポリアミド酸を含有する溶液を加熱したり、ピリジンなどのイミド化剤を添加してポリイミドとし、再沈後溶媒に溶解して調製することができる。

【0035】次に、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、ゼオライト、その他の金属微粉末などの無機粒子や有機粒子等の粒子を含有量としてポリマ重量あたり0.01~20重量%、好ましくは0.1~15重量%添加する。粒子の添加方法は特に制限はないが、粒子の分散度、凝集度の調整が必要なら攪拌分散器、ボールミル、超音波分散器、高圧分散器等を用い好

ましく調整する。

【0036】この分散された粒子は前記ポリマ溶液に混合するが、混合にあたっては重合前の溶媒に添加あるいは重合後に添加あるいはポリマ溶液調整時に添加してもよく、さらには吐出直前でも構わない。

【0037】次にフィルム化について説明する。上記のように調製された製膜原液は、いわゆる溶液製膜法によりフィルム化が行なわれる。溶液製膜法には乾湿式法、乾式法、湿式法などがあるが本発明においては乾湿式法あるいは湿式法を適用することが適当である。ここでは乾湿式法を例にとって説明する。

【0038】乾湿式法で製膜する場合は該原液を口金からドラム、エンドレスベルト等の支持体上に押し出して薄膜とし、次いでかかる薄膜層から溶媒を飛散させ薄膜が自己保持性をもつまで乾燥する。乾燥条件は例えば、室温~220℃、60分以内の範囲で行うことができる。この時乾燥後のフィルムとしての溶媒残留量は多い方が好ましく、45%以上とすることが好ましい。また表面にはスキン層あるいは緻密層(極端に溶媒含量が少ない層)が形成されないよう穏やかに加熱することが必要である。この時赤外線あるいは電磁加熱などの内部加熱方式をとったり、また、流延媒体を予熱し、流延後流延媒体側から加熱する等の手段は本発明を得る上で有効である。この乾式工程を終えたフィルムは支持体から剥離されて湿式工程に導入され、脱塩、脱溶媒などが行なわれ、さらに延伸、乾燥、熱処理が行なわれてフィルムとなる。この工程において湿式工程、延伸、熱処理工程は重要な役割を持つ。

【0039】この工程には通常水等の貧溶媒を脱溶媒とするが、本発明のフィルム表面を得られないとき(通常上記【2】の突起が粗い)は貧溶媒と良溶媒との混合媒を用いる。湿式工程においては脱溶媒の進行に伴いフィルム近傍は溶媒リッチな状況におかれるが本発明の表面を得るためにはなるだけフィルムと凝固媒との相対速度を高めること、凝固浴中の凝固媒は強制的に流れを持たせてフィルムに接するようにすることが極めて有効である。また、浴温度は任意に選ぶが、低い方が上記【2】の突起の高さを低く抑えられて好ましい。しかし、あまりに低いと生産性に影響が出るため、例えば、ポリマ原液がNMP等の非プロトン系極性溶媒系であるときは40℃程度を目安に設定するとより容易に目的を達することができる。また、該湿式工程中でフィルムの収縮を制限し、また、延伸を行うと上記【2】の突起形成を容易に行うことができる。

【0040】延伸は湿式工程中あるいは熱時に行えるが延伸倍率として面倍率で1.1~8.0(面倍率とは延伸後のフィルム面積を延伸前のフィルムの面積で除した値で定義する。)の範囲が通常用いられるが、延伸前の段階で電子線等の物理的手段や架橋反応などの化学的手段により架橋構造、硬化構造を持った構成を表面に形成



せしめておくことにより容易に本発明の基材フィルム表面を得ることができる。

【0041】また、熱処理としては150℃～500℃、が通常用いられるが、本発明においては、好ましくポリマのガラス転移点温度(T<sub>g</sub>)～T<sub>g</sub>+50℃の温度で数秒から数分間定長あるいは若干リラックスさせて熱処理を行っても良い。さらに、延伸あるいは熱処理後のフィルムを徐冷する事は寸法変動を抑えることに有効であり、50℃/秒以下の速度で冷却する事が有効である。

【0042】本発明に用いる芳香族ポリアミドフィルムは優れた機械特性を有していることで特に薄もののフィルムとしたときに他素材には見られない優れた効果を発揮する。好ましい厚みは0.5～50μm、より好ましくは1～20μm、更に好ましくは2～10μmであるが、特に磁気記録媒体用には厚みが6.5μm以下、好ましくは4.5μm以下、更に好ましくは3.5μm以下であると共に、下限はフィルムのヤング率と走行系の設計等にかかり、0.5μm程度である。薄膜化は好ましくバラ配向性芳香族ポリアミドとすれば達成できる。また、幅が2.2～15mmであって磁気記録媒体としたときの記録密度が15キロバイト/mm<sup>2</sup>以上(非圧縮時)であるテープ状磁気記録媒体としたときに、一層効果的に本発明の効果を利用した態様とできる。磁気テープの高容量化は支持体を薄くし長尺化する方法とトラック幅の狭幅化、記録波長の短波長化による単位面積あたりの記録容量を向上させる方法があり、これらは共用されることが多いが、記録密度の上昇は単位面積当たりの磁化量及び出力特性を向上させる必要があり、記録再生時にも高速にヘッドとの摺動が生じる。本発明のフィルムは高度に表面性が制御され、かつ磁気記録層の密着性にも優れたものであるためこの要求にまさに応えたものと言える。記録密度としては好ましくは25キロビット/mm<sup>2</sup>以上、更に好ましくは34キロビット/mm<sup>2</sup>以上である。上限は特に無いが最終的に磁性層を構成する成分により規制される。そして、上記高容量化対策の結果全体としての記憶容量としても1GB以上、好ましくは8GB以上、更に好ましくは16GB以上、特に好ましくは32GB以上とできる。全体の記憶容量は筐体サイズにもよるが上限は300～1000GB程度である。

【0043】また、ヘッドの走査方法としてはリニア方式やヘリカルスキャン方式があるが本願発明は耐久性に優れているので摺動の強いヘリカルスキャン方式での記録に向き、該方式は記録に使用される有効フィルム面積が広く高容量化に向く。

【0044】本発明のフィルムはもちろん単層フィルムでも、積層フィルムであっても良い。

【0045】積層フィルムとする時は、最外層の一層が本発明で規定する表面を有している。磁気記録媒体とす

るときには磁性層を設ける面を構成する層が本発明で規定される表面性を有していることが好ましい。かかる構成とすることで電磁変換特性、磁性層の耐久性、走行性に優れたものとできる。これら積層の方法としては、周知の方法たとえば、口金内での積層、複合管での積層や、一旦1層を形成しておいてその上に他の層を形成する方法などがある。また、各層を構成する成分は同じ種類であっても異なるものであっても良い。例えば2層の場合には、重合した芳香族ポリアミドあるいは芳香族ポリイミドやポリアミック酸溶液を二分し、それぞれ必要に応じ同じあるいは異なった粒子を添加した後、積層する。さらに3層以上の場合も同様である。粒子の種類、含有量等は本発明のフィルムに望ましく用いられるものを使用することが望ましい。また、内層部に用いる粒子の径が積層された本発明のフィルム中の粒子の径よりも大きいと、基材フィルム表面に適度のうねりを持たせる事ができテープ走行性がより一層良好となるので望ましく、ヘッドに対向する面に含有される粒子よりも反対面に含有される粒子の粒径及び/または含有量を大きくすることが走行性の点から見て好ましい。なお、積層構成については断面写真における粒子の深さ方向における分布あるいは断面のX線マイクロアナライザー分析、二次イオン質量分析法、あるいはエッチングしながらESCAあるいは赤外線分光法等を用いたり、極めて薄層の場合には前記の方法の他表面写真を参照し求めることができる。

【0046】また、本発明のフィルムの上記突起群【1】、【2】を有する表面側における表面粗さとしてはR<sub>p</sub>で2～500nm、好ましくは3～300nm、R<sub>a</sub>で0.1～100nm、好ましくは0.2～50nm、R<sub>z</sub>で2～500nm好ましくは3～400nmであるように好ましく設計される。また、片面のみ磁性層を有する磁気記録媒体においてはその裏面は走行性の確保から適度にあられていることが好ましく、R<sub>a</sub>として0.5～50nm程度とすることが好ましい。なお、各パラメータの定義は例えば奈良治郎著「表面粗さ測定法」(総合技術センター、1983)に示されているものである。

【0047】また、フィルムはその規定された面において測定面積0.002mm<sup>2</sup>での3次元表面粗さS<sub>Ra1</sub>と測定面積1.0mm<sup>2</sup>での3次元表面粗さS<sub>Ra2</sub>としたとき下式のような関係を満たすことが好ましい。

【0048】 $0.8 \leq S_{Ra2}/S_{Ra1} \leq 4.5$   
S<sub>Ra2</sub>/S<sub>Ra1</sub>は好ましくは3.5以下、更に好ましくは2.5以下である。S<sub>Ra2</sub>/S<sub>Ra1</sub>が4.5を越えると基材表面には凹凸上のうねりが著しく、磁気記録媒体とした場合にヘッドタッチが不安定となって出力の低下、データの欠落が発生が懸念される。また、S<sub>Ra2</sub>/S<sub>Ra1</sub>は好ましくは0.9以上、更に好ましくは1.2以上である。S<sub>Ra2</sub>/S<sub>Ra1</sub>が0.8未

満であると磁気テープの走行性の低下やロール上に巻き付くブロッキングを生じやすくなり、耐久性に悪影響がある。

【0049】本発明のフィルムの200℃、10分間での熱収縮率は5%以下が好ましく、より好ましくは2%以下であると温度変化によるテープの寸法変化が小さく良好な電磁変換特性を保てるので望ましい。

【0050】本発明のフィルムの伸度は10%以上、より好ましくは20%以上、更に好ましくは30%以上であるとテープが適度な柔軟性を持つので望ましい。

【0051】本発明のフィルム中の分子量1000以下のオリゴマの含有量は好ましくは1重量%未満、更に好ましくは0.5重量%未満であることが好ましい。ここで言うオリゴマは本発明の芳香族ポリアミドあるいは芳香族ポリイミドの構造単位を部分的にでも含有するものであり、例えば溶媒との反応物等も含む。このオリゴマの含有量が1重量%を越えるとフィルムの機械的、熱的特性を損ねたり、あるいは使用時のしみ出し等でローラなどに巻き付いたり、感熱転写記録層等が剥離したりすることがある。

【0052】また、本発明のフィルム中の金属イオン（特に周期表のIA族、IIA族のイオン）は好ましくは3000ppm以下、更に好ましくは100ppm以下、特に好ましくは30ppm以下であればヘッドや磁性層の腐蝕等の影響を及ぼさない優れた磁気記録媒体とできる。ここで言う金属イオンはイオン化された金属成分であって、外部粒子等の、溶液から濾別あるいは遠心分離可能な固体を構成する金属成分は除かれる。

【0053】これは例えば溶媒を含めた原料の純度を高くすることはもちろんであるが、フィルム化の際製膜用溶媒及び無機塩を抽出する工程において表面に緻密な層が形成されないようにすることが好ましく、先述のように乾燥時にスキン層等が形成されないような配慮などが必要である。また、湿式浴としても複数の浴を用い温度勾配あるいは濃度勾配を設けるなどして好ましく調整できる。

【0054】本発明のフィルムは磁気記録媒体用途に好適に用いることができる。記録方式としては任意であり、水平磁気記録、垂直磁気記録、光磁気記録など公知の記録方式をとることができる。

【0055】磁性層を形成する方法は、強磁性粉末を各種バインダーを用いて磁性塗料とし、基材フィルム上に塗布する湿式法、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの乾式法があり、特に限定されるものではないが、本発明は高度に制御された表面性を有しており、密着性に優れているので、塗布型のものに比べ遥かに薄く、性状としては固いためより密着性に優れた表面が要求される金属薄膜型磁性層においてその効果を顕著に発揮できる。また、下塗り層などの非磁性薄膜層を基材フィルム上に設けたときには該薄膜に対し作用が

及ぶ。この際、磁性層などとの接着性を更に改善するためフィルム表面を予め紫外線、放射線、放電処理などを行っても良い。

【0056】この金属薄膜型の磁性層としてはCo、Fe、Niなどの金属の単体または合金やこれら単体または合金とCr、Mo、W、V、Nb、Ti、Rh、Ru等との合金及びこれら金属あるいは合金の酸化物が例示でき、必要に応じ同種あるいは異種の磁性層を積層することもできる。また、これら磁性層の上には保護層あるいは潤滑層を好ましく形成することもできる。

【0057】この後、磁性層と反対側の面に更に走行性を向上させるために、公知の方法によりバックコート層を設けてもよい。

【0058】更に、この磁性層を塗布したフィルムをキュアした後さらに加工してして本発明の磁気記録媒体となる。

【0059】

【実施例】本発明の物性の測定方法、効果の評価方法は次の方法による。

20 【0060】(1) 突起密度、突起高さ

A. 日立製作所社製電界放射型走査電子顕微鏡(S900型)を用いて10000倍以上の倍率(好ましくは50000倍あるいは100000倍)で基材表面を観察し、径が3nm以上の突起について計数した(この時の突起数をN1とする)。突起が低く観察が困難な場合は試料面を45度程度傾けて観察した。

【0061】各突起の高さは45度傾斜させて観察したときの影の長さから計算で求めることができる。

【0062】観察条件等は以下の通り。

30 【0063】加速電圧:10kV。試料調製:Ptスパッタコーティング。

【0064】

【0065】B. デジタルインスツルメント社製原子間力顕微鏡(ナノスコープIIIa)を用いて表面観察を行い、径が10nm以上の突起について平坦面からのしきい値面(20nm)で切ったときの突起数を求めた(この時の突起数をN2とする)。

40 【0066】また、最大径が3nmを越える突起について平坦面からのしきい値面(10nm)で切ったときの突起数をN3とした。

【0067】観察条件などは以下の通り。

【0068】

走査サイズ:20μm、走査速度:0.5Hz

この時任意のしきい値面で切ること各高さ毎の突起密度を求めることもできる。

【0069】上記A及びBの方法で突起数を求めると、上記[1]の突起密度はN2、上記[2]の突起密度は例えば(N1-N3)で求められる(但し、N1>>N3である時には上記[2]の突起密度はN1とした)。

50 【0070】また、各突起が粒子により形成されたもの

17

であるか否かは例えば電子線マイクロアナライザーなどを具した電子顕微鏡で観察面における粒子に起因する元素に着目して元素分布を求める方法やAFM等の顕微鏡観察において探針で突起部分をサンプリングあるいはマーキングし、それを元素分析する等の方法で確認することができる。

#### 【0071】(2) 吸湿率

基材フィルム数グラムを真空乾燥器中で100Pa以下、180℃の条件下、恒量になるまで乾燥し、その重量をW1とする。次いで、該フィルムを25℃、75% RHの環境下に48時間置き、その後測定した重量をW2とする。吸湿率は、

$$(W2 - W1) / W1 \times 100 \text{ (単位: \%)}$$

として求めた。

#### 【0072】(3) ヤング率、伸度

オリエンテック社製テンシロンを用い、試幅10mm、試長50mm、引張速度300mm/分で実施した。なお、測定に当たり試料は20℃、相対湿度60%雰囲気下に24時間以上置き、また該条件において測定を行った。

#### 【0073】(4) オリゴマの重量分率

フィルムを溶媒中に溶解し、ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)に低角度レーザー光散乱光度計(LALLS)及び示差屈折率計(RI)を組み入れ、GPC装置でサイズ分別された分子鎖溶液の光散乱強度及び屈折率差を溶出時間を追って測定することにより、溶質の分子量とその含有率を順次計算し最終的には高分子量物質の絶対分子量分布を求め算出した。絶対分子量の校正にはジフェニルメタンを用いた。

【0074】簡便な方法としては単にサイズ分別された溶液の分子量1000以下のフラクションを集め、溶媒を除去して求めることもできる。

#### 【0075】(5) 金属イオン含有量

基材フィルムを溶媒に溶解し、遠心分離器や濾過により粒子等を除去する。ついで、溶液から粒子以外の成分を回収、定量し、燃焼、灰化させ、硝酸、フッ化水素酸に溶解し、ついで希硝酸で定溶化した。

【0076】次に、原子吸光分析装置を用い、予め作成した検量線に基づいて定量した。ここで、単位ppmは(μg/g)である。

#### 【0077】(6) 3次元表面粗さ

小坂製作所(株)製の微細形状測定器ET-30HKを用いて測定した。検出には光触針(HIPOSS、商品名)を用い、検体表面に真空中でアルミ蒸着を施した後測定した。詳細な測定条件を以下に示す。

#### 【0078】

イ. S Ra 1 (測定面積0.002mm<sup>2</sup>)

- ・長手方向の測定長 0.02mm
- ・幅方向の測定長 0.1mm
- ・カットオフ値 0.08mm

18

ロ. S Ra 2 (測定面積1.0mm<sup>2</sup>)

- ・長手方向の測定長 0.5mm
- ・幅方向の測定長 2.0mm
- ・カットオフ値 0.08mm

#### 【0079】(7) 電磁変換特性

基材フィルムに連続真空蒸着装置を用いて、支持体側とは反対側の表面にCoO膜を蒸着し、磁性層を形成した。次に蒸着層表面にカーボン保護膜、反対面にバックコート層を公知の手段により形成後これらをスリットして得たパンケーキからカセットに組み込み磁気テープを得た。ついで6.5MHzの正弦波を最適記録電流で記録し、再生出力を市販の標準テープとの差で表した。

#### 【0080】(8) 耐久性

基材フィルムに連続真空蒸着装置を用いて、本願発明の表面上にアルミを蒸着し、幅1/2インチのテープ状にスリットしたものをテープ走行性試験機SFT-700型(株)横浜システム研究所製)を使用し、50℃、相対湿度80%雰囲気中で200回本願発明の面がガイドに対向するよう走行させた。

20 【0081】ガイド径は6mmφであり、ガイド材質はポリオキシメチレン(表面粗さ20~40nm程度のもの)、巻き付け角は90度、走行速度は3.3cm/秒、繰返しストロークは15cmである。なお、静電気の影響を排除するため各走行時にはフィルムを除電した。

【0082】その後磁性層面を顕微鏡観察し、その表面状態を以下の基準にて評価した。

#### 【0083】

◎: キズやケズレなどが全く認められない。

○: かすかにキズが認められる。

×: 蒸着層の脱落が認められる。

#### 【0084】実施例1~5、比較例1~3

以下の実施例あるいは比較例で用いた各原料の略記号はそれぞれ次の通りである。

#### 【0085】芳香族ジアミン成分:

CPA: 2-クロルバラフェニレンジアミン

DPX: 2,5-ジメチルバラフェニレンジアミン

DMB: 3,3'-ジメチルベンジジン

DPE: 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

#### 40 酸クロリド成分:

TPC: テレフタル酸ジクロリド

CPC: 2-クロルテレフタル酸ジクロリド

#### 酸無水物成分:

BTA: 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物

#### 【0086】支持体層成分の調製

N-メチルピロリドン(NMP)に各ポリマー原料はそれぞれ実施例及び比較例と同じ組成となるよう添加し、2時間攪拌して重合を完了した。次いで発生した塩化水素を水酸化リチウムを用い4分の1ずつ添加して中和を行い、ポリマ濃度10重量%のポリマー溶液を得た。こ

のポリマー溶液に平均粒径150nm、相対標準偏差0.2の表面疎水処理されたシリカ粒子をNMP中に添加し、48時間超音波分散を行ったあと1.0μmのフィルターを用いて濾過して得たシリカスラリーをポリマー溶液にシリカ濃度がポリマーに対し2wt%となるように添加後十分攪拌して調製した。

#### 【0087】実施例1

槽径1.8mの冷却ジャケット付き反応槽に脱水したNMPを入れ、ポリマーあたりの粒子の含量が0.8wt%となるように実質的に単分散の平均一次粒径40nmのコロイダルシリカのN-メチルピロリドン（以下NMPと略す）分散体を加え、次いで、80モル%のCPA、20モル%のDPEを溶解させ、溶液を冷却する。ついで、100モル%のCPCを添加し周速度を4m/秒から2m/秒に変化させながら2時間攪拌後水酸化リチウムで中和して重合物を得た。

【0088】脱泡後のポリマ溶液を2μmカットのフィルターを通し、また、別途調製した支持体層成分溶液は5μmカットのフィルターを通じた後、最終フィルム厚みとしてそれぞれ2.2μm、2.3μmとなるよう積層管にて複合して、鏡面上に磨かれ120℃に予熱されたステンレスベルト上に流延し、ベルト上下面から加熱できる150℃から170℃に温度勾配のついた乾燥機中で溶媒含量が5.6%になるまで穏やかに蒸発後、自己支持性を得たフィルムをベルトから剥離して40℃に保たれ、循環機構のついた最初NMP/水（30/70）浴、次に複数の水浴中に順次導入して残存溶媒等を抽出した。この時第2水槽以降において長手方向に1.1倍延伸した。ついで、テンター中で300℃で乾燥、熱処理し、この時幅方向に1.2倍延伸し、20℃/秒の速度で常温に冷却して厚さ4.5μmの芳香族ポリアミドフィルムを得た。

【0089】このフィルムの平坦面から高さが20nm以上、最大径が10nm以上2000nm以下の微細突起（以下突起〔1〕と略す）は $1 \times 10^6$ 個/mm<sup>2</sup>、フィルム平坦面からの高さが10nm未満で、最大径が3nm以上の超微細突起（以下突起〔2〕と略す。）は $5 \times 10^9$ 個/mm<sup>2</sup>であった。なおこの時突起〔2〕としたものの高さは殆どが0.01nm以上で5nmを下回るものであった（つまり、突起高さの度数分布において、微細突起と5nm未満の範囲の超微細突起は2つのピークとして見える。）。また、分析の結果突起〔1〕は粒子により形成されていたが、突起〔2〕は粒子に依らず形成されていることが判った。また、高さ546nm以上の粗大な突起は20個/100cm<sup>2</sup>であった。

【0090】また、このフィルムの吸湿率は1.5%、伸度及びヤング率は長手方向、幅方向ともに45%、12GPa、金属イオン含有量は25ppm、オリゴマー含有量は0.5%未満、SRa2/SRa1は1.2で

あった。

【0091】このフィルムの電磁変換特性および耐久性は表1に示す通りであった。

#### 【0092】実施例2

実質的に単分散の平均一次粒径50nmのチタニア粒子を予め分散させたNMPスラリーを粒子がポリマあたり1.2重量%となるよう添加して、その他は実施例1と同様に重合を実施し、この溶液に湿式工程における延伸倍率を1.15倍とした以外は実施例1と同様に製膜し、厚さ4.5μmのフィルムを得た。

【0093】このフィルムの突起〔1〕は $5 \times 10^6$ 個/mm<sup>2</sup>、突起〔2〕は $5 \times 10^9$ 個/mm<sup>2</sup>であった。なおこの時突起〔2〕としたものの高さは殆どが0.01nm以上で5nmを下回るものであった。また、分析の結果突起〔1〕は粒子により形成されていたが、突起〔2〕は粒子に依らず形成されていることが判った。また、高さ546nm以上の粗大突起は120個/100cm<sup>2</sup>であった。

【0094】また、このフィルムの吸湿率は1.5%、伸度及びヤング率は長手方向、幅方向ともに45%、12GPa、金属イオン含有量は25ppm、オリゴマー含有量は0.5%未満、SRa2/SRa1は1.3であった。

【0095】このフィルムの電磁変換特性および耐久性は表1に示す通りであったが、ドロップアウトが他の実施例に比べ若干多く認められた。

#### 【0096】実施例3

実質的に単分散の平均一次粒径25nmのコロイダルシリカ粒子を予め分散させたNMPスラリーを粒子がポリマあたり0.8重量%となるよう添加して、その他は実施例1と同様に重合を実施し、ベルト上下面から加熱できる150℃の乾燥機中で溶媒含量が5.5%になるまで穏やかに蒸発後、自己支持性を得たフィルムをベルトから剥離して、湿式工程として、第一循環水槽として、20℃の水、第二、第三、第四循環水槽としてそれぞれ30℃のNMP/水が35/65、15/85、0/100の組成比の水槽に通じた。この時第二水槽以降において長手方向に1.15倍延伸した。ついで、テンター中で290℃で乾燥、熱処理し、この時幅方向に1.35倍延伸し、300℃で熱処理後1%程度再延伸し、20℃/秒の速度で常温に冷却して厚さ4.5μmのフィルムを得た。

【0097】このフィルムの突起〔1〕は $7 \times 10^6$ 個/mm<sup>2</sup>、突起〔2〕は $1 \times 10^{11}$ 個/mm<sup>2</sup>であった。なお、この時突起〔2〕としたものの高さは殆どが0.01nm以上で5nmを下回るものであった。また、分析の結果突起〔1〕は粒子により形成されていたが、突起〔2〕は粒子に依らず形成されていることが判った。また、高さ546nm以上の粗大突起は5個/100cm<sup>2</sup>であった。

21

【0098】また、このフィルムの吸湿率は1.5%、伸度及びヤング率は長手方向、幅方向それぞれ45%、25%、11GPa、16GPa、金属イオン含有量は15ppm、オリゴマー含有量は0.5%未満、SRa2/SRa1は1.0であった。

【0099】このフィルムの電磁変換特性および耐久性は表1に示す通りであるが、実施例1〜3のフィルムよりも耐久性において極めて優れた性質を有していた。

#### 【0100】実施例4

槽径1.8mの冷却ジャケット付き反応槽に脱水したNMPに実質的に単分散の平均一次粒径40nmのコロイダルシリカ粒子を予め分散させたNMPスラリーを粒子がポリマーあたり1.2重量%となるよう添加し、次いで40モル%のDPX、40モル%のDMB、20モル%のDPEを溶解させ溶液を冷却する。ついで、100モル%のTPCを添加し周速度を2m/秒として2時間攪拌後水酸化リチウムで中和して重合物を得た。

【0101】脱泡後このポリマ溶液を2μmカットのフィルターを通し、また、別途調製した支持体層成分溶液は5μmカットのフィルターを通じた後、最終フィルム厚みとしてそれぞれ2.2μm、2.3μmとなるよう積層管にて複合して、鏡面上に磨かれ120℃に予熱されたステンレスベルト上に流延し、ベルト上下面から加熱できる160℃の乾燥機中で溶媒含量が5%になるまで穏やかに蒸発後、自己支持性を得たフィルムをベルトから剥離して以下幅方向の延伸倍率を1.25倍とした他は実施例3と同様にして厚さ4.5μmのフィルムを得た。

【0102】このフィルムの突起[1]は $2 \times 10^6$ 個/mm<sup>2</sup>、突起[2]は $1 \times 10^{10}$ 個/mm<sup>2</sup>であった。なお、この時突起[2]としたものの高さは殆どが0.01nm以上で5nmを下回るものであった。また、分析の結果突起[1]は粒子により形成されていたが、突起[2]は粒子に依らず形成されていることが判った。また、高さ546nm以上の粗大突起は20個/100cm<sup>2</sup>であった。

【0103】また、このフィルムの吸湿率は1.8%、伸度及びヤング率は長手方向、幅方向それぞれ35%、30%、12GPa、13GPa、金属イオン含有量は25ppm、オリゴマー含有量は0.8%、SRa2/SRa1は1.1であった。

【0104】このフィルムの電磁変換特性および耐久性は表1に示す通りであったが、耐久性試験において搬送用のロール上に付着物が認められた。

#### 【0105】実施例5

槽径1.8mの冷却ジャケット付き反応槽に脱水したNMPを入れ、ポリマーあたりの粒子の含量が1.2wt%となるように実質的に単分散の平均一次粒径80nmのコロイダルシリカのNMP分散体を加え、次いで、60モル%のCPA、40モル%のDPEを溶解させ溶液

22

を冷却する。ついで、100モル%のBTAを添加し周速度を4m/秒から2m/秒に変化させて重合を行い、芳香族ポリアミド酸溶液を得た。

【0106】脱泡後、製膜前の該溶液及び別途調製した支持体層成分溶液に触媒を添加し、このポリマ溶液を2μmカットのフィルターを通し、また、支持体層成分溶液は5μmカットのフィルターを通じた後、最終フィルム厚みとしてそれぞれ2.2μm、2.3μmとなるよう積層管にて複合して、鏡面上に磨かれ120℃に予熱されたステンレスベルト上に流延し、ベルト上下面から加熱できる150℃から170℃に温度勾配のついた乾燥機中で溶媒含量が5%になるまでイミド化させつつ穏やかに蒸発後、自己支持性を得たフィルムをベルトから剥離して、40℃に保たれ、循環機構のついた最初NMP/水(30/70)浴、次いで複数の水浴中に順次導入して残存溶媒等を抽出した。ついで、テンター中で300℃で乾燥、熱処理し、この時長手方向に1.2倍、幅方向に1.25倍延伸し、また、340℃の雰囲気中で環化を完結させて、20℃/秒の速度で常温に冷却して厚さ4.5μmの芳香族ポリイミドフィルムを得た。

このフィルムの突起[1]は $3 \times 10^6$ 個/mm<sup>2</sup>、突起[2]は $1 \times 10^{10}$ 個/mm<sup>2</sup>であった。なお、この時突起[2]としたものの高さは殆どが0.01nm以上で5nmを下回るものであった。また、分析の結果突起[1]は粒子により形成されていたが、突起[2]は粒子に依らず形成されていることが判った。また、高さ546nm以上の粗大突起は50個/100cm<sup>2</sup>であった。

【0107】また、このフィルムの吸湿率は2.1%、伸度及びヤング率は長手方向、幅方向共に30%、7GPa、金属イオンはほとんど検出されず、オリゴマー含有量は0.5%未満、SRa2/SRa1は1.5であった。

【0108】このフィルムの電磁変換特性および耐久性は表1に示す通りであったが、ヤング率の不足からか、評価時テープにわずかな変形が認められた。

#### 【0109】比較例1

コロイダルシリカのNMP分散体において、ポリマーあたりの粒子の含量を0.05wt%、平均一次粒径25nmとした以外は実施例1と同じ方法で重合を行った。

【0110】脱泡後このポリマ溶液を2μmカットのフィルターを通し、また、別途調製した支持体層成分溶液は5μmカットのフィルターを通じた後、最終フィルム厚みとしてそれぞれ2.2μm、2.3μmとなるよう積層管にて複合して、鏡面上に磨かれ120℃に予熱されたステンレスベルト上に流延し、ベルト上下面から加熱できる150℃から170℃に温度勾配のついた乾燥機中で溶媒含量が62%になるまで穏やかに蒸発後、自己支持性を得たフィルムをベルトから剥離して60℃に

保たれた循環機構のついた複数個の水浴に順次導入して残存溶媒等を抽出した。ついで、テンター中で290℃で乾燥、熱処理し、この時長手方向に1.25倍、幅方向に1.3倍延伸し、20℃/秒の速度で常温に冷却して厚さ4.5μmの芳香族ポリアミドフィルムを得た。

【0111】このフィルムの【1】の突起は $1 \times 10^2$ 個/mm<sup>2</sup>に満たず、【2】の突起は $5 \times 10^8$ 個/mm<sup>2</sup>であった。なおこの時突起【2】としたものにおいては高さが5nmを越えるものも多数認められた。また、分析の結果突起【1】は粒子により形成されていたが、突起【2】は粒子に依らず形成されていることが判った。また、高さ546nm以上の粗大な突起はほとんど認められなかった。

【0112】また、このフィルムの吸湿率は1.6%、伸度及びヤング率は長手方向、幅方向ともに40%、13GPa、金属イオン含有量は20ppm、オリゴマー含有量は0.5%未満、SRa2/SRa1は1.3であった。

【0113】このフィルムの電磁変換特性および耐久性は表1に示す通りであった。

#### 【0114】比較例2

モノマーとして90モル%のCPA、10モル%のDPEを溶解後、溶液を冷却し、ついで、100モル%のCPCを添加した以外は実施例1と同様に粒子の添加及び重合操作を行ってポリマー溶液を得た。

【0115】脱泡後このポリマー溶液を2μmカットのフィルターを通し、また、別途調製した支持体層成分溶液は5μmカットのフィルターを通じた後、最終フィルム\*

\*厚みとしてそれぞれ2.2μm、2.3μmとなるよう積層管にて複合して、鏡面上に磨かれたステンレスベルト上に流延し、ベルト上面から190℃の熱風を吹きあてて溶媒含量が43%になるまで蒸発後、自己支持性を得たフィルムをベルトから剥離して60℃に保たれた複数の水浴中に導入して残存溶媒等を抽出した。ついで、テンター中で300℃で乾燥、熱処理し、この時長手方向に1.25倍、幅方向に1.3倍延伸し、20℃/秒の速度で常温に冷却して厚さ4.5μmの芳香族ポリアミドフィルムを得た。

【0116】このフィルムの【1】の突起は $2 \times 10^4$ 個/mm<sup>2</sup>、【2】の突起は $2 \times 10^4$ 個/mm<sup>2</sup>であった。なおこの時突起【1】、【2】は突起高さの度数分布において1つのピークの中で求められた。また、分析の結果突起【1】の突起はもちろん、【2】の突起も実質的に粒子に依り形成されていた。また、高さ546nm以上の粗大な突起は15個/100cm<sup>2</sup>であった。

【0117】また、このフィルムの吸湿率は1.5%、伸度及びヤング率は長手方向、幅方向ともに35%、14GPa、金属イオン含有量は35ppm、オリゴマー含有量は0.5%未満、SRa2/SRa1は4.7であった。

【0118】このフィルムの電磁変換特性および耐久性は表1に示す通りであった。また、このフィルムはうねりがひどく磁気テープは周期性ノイズを生じていた。

#### 【0119】

#### 【表1】

	突起【1】密度 (個/mm <sup>2</sup> )	突起【2】密度 (個/mm <sup>2</sup> )	電磁変換特性 (dB)	耐久性
実施例1	$1 \times 10^6$	$5 \times 10^8$	+0.6	○～◎
実施例2	$5 \times 10^6$	$5 \times 10^8$	+0.2	○～◎
実施例3	$7 \times 10^6$	$1 \times 10^{11}$	+1.0	◎
実施例4	$2 \times 10^6$	$1 \times 10^{10}$	+0.8	◎
実施例5	$3 \times 10^6$	$1 \times 10^{10}$	+0.3	◎
比較例1	$< 1 \times 10^2$	$5 \times 10^8$	+1.4	×
比較例2	$2 \times 10^5$	$2 \times 10^5$	+0.6	×

#### 【0120】

【発明の効果】本発明は、耐熱性、機械特性に優れた芳

香族ポリアミドあるいは芳香族ポリイミドからなるフィルムであり、かつ優れた表面性を有しているため磁気カ

25

ード、テープ、ディスクなど磁気記録媒体、特にコンピュータ用メモリーなどの高密度磁気記録媒体用途に好適である。また、本発明により得られる優れた表面性は磁気テープとヘッドとの関係を例えば感熱ヘッドや被記録材と感熱転写用記録材との関係やロールや処理板とフィ\*

26

\* ルムとの関係に置き換えて考慮すれば自明なように光記録媒体、感熱転写用記録材やフレキシブルプリント配線板、コンデンサー、被覆材、高速回転する電気機器の絶縁材、製版材料、写真フィルム、音響振動板、太陽電池用基板等各種用途にも好適に用いることができる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

B 2 9 L 7:00

C 0 8 L 67:03

F I

B 2 9 L 7:00

C 0 8 L 67:03

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B名)

C08J 5/18

B29C 55/12

C08J 7/02

G11B 5/66

C08L 67/03

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**